Ueber

Verbindungen von Chloral und Aldehyd mit Toluol

unter Austritt von Wasser.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Otto Fischer

aus Euskirchen, Rh.-Preussen.

Dezember 1874.

Strassburg.

Druck von Fr. Wolff. — 613.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0102

Die Entwickelung der organischen Chemie ist in der letzten Zeit wesentlich eine andere geworden als vor einigen Jahrzehnten. Während früher das Interesse der Chemiker hauptsächlich darauf gerichtet war, das Studium der einzelnen Körper in der Art zu bewerkstelligen, dass man die complicirteren Körper in einfachere zerlegte, um so die Muttersubstanzen der Verbindungen kennen zu lernen, sah man sich später veranlasst, gerade den entgegengesetzten Weg einzuschlagen, nämlich in synthetischer Weise aus einfachen Körpern von bekannter Constitution Complicirtere aufzubauen.

Es ist klar, dass beide Methoden vollständig gerechtfertigt sind, und Beiden hat die Wissenschaft wichtige Fortschritte zu verdanken; jedoch ist es nicht zu verkennen, dass die synthetische Richtung in mehr wie einer Beziehung geeigneter ist, die Constitution der Körper rascher und sicherer zu erkennen als die Andere.

Man braucht sich nur an die so zahlreichen Isomerien complicirter Körper zu erinnern, die so oft den Blick der Forscher getrübt haben, um einzusehen, dass mit Recht die synthetische Richtung heutzutage vorzugsweise cultivirt wird.

Es sind nun hauptsächlich zwei Methoden der synthetischen Entwickelung, welche das Interesse der Che-

miker errungen haben, nämlich erstens die durch Berthelot[1]) angegebene Richtung, den Einfluss hoher Temperaturen auf einfache Verbindungen zu studiren. So fand Berthelot die Entstehungsweise des Benzols aus Acetylen, des Naphtalins aus Alcohol oder Essigsäure etc.; ferner wurden durch diese Methode die interessanten Synthesen des Diphenyls aus Benzol, des Anthracens und Phenanthrens[2]) aus Toluol ausgeführt.

Dieser fruchtbaren Idee Berthelot's steht nun eine andere Richtung zur Seite, nämlich die Art von Synthesen, welche Baeyer mit dem Namen „Condensation" bezeichnet hat.[3]) Bei diesen verbinden sich freie Kohlenstoffaffinitäten eines Moleküls direct mit solchen eines Anderen, so dass also die Bindung der Moleküle durch den Kohlenstoff geschieht.

Diese Methode, zu der auch die Zincke'sche Reaction zu rechnen ist, der durch Einwirkung von Zinkstaub auf gechlorte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe Condensationsproducte erhielt, nach etwa folgendem Schema:

$$2\ C_6H_5CH_2Cl + 2\ C_6H_6 + Zn = ZnCl_2 + C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5 + H_2$$

Diphenylmethan,

hat bereits die Entstehungsweise einer solchen Anzahl von Körper gelehrt, dass sie mit Recht in erster Linie unter den Reactionen in der organischen Chemie zu nennen ist. Ich will nur kurz an die grosse Anzahl von Condensationsproducten des Chlorals, Aldehyds, Bromals etc. mit Kohlenwasserstoffen oder Phenolen erinnern, zu denen vorliegend-Arbeit weitere Beiträge liefert.

Der Standpunkt und das Interesse, das diese Ver-

---

[1]) Compt. rent. LXVI., 624.

[2]) Graebe, Ber. der deutschen chem. Ges. VII., 48.

[3]) Baeyer, »Ueber Condensation«. Annal. d. Chem. u. Pharm 1867. V. Supplementband 79.

Baeyer, Ber. der Berliner chem. Ges. III. 63.

bindungen in der Wissenschaft einnehmen, ist schon öfters, namentlich von Baeyer[1]) in mehreren Abhandlungen erörtert worden, sodass es überflüssig erscheint, dies hier nochmals zu wiederholen.

Ich möchte nur noch auf einen Umstand hierbei aufmerksam machen, der das Studium dieser Körper noch besonders interessant macht, nämlich die nahe Verwandtschaft verschiedener hierbei erhaltenen Verbindungen zum Anthracen.

Vom Zincke'schen Benzyltoluol ist Letzteres schon länger bekannt, nämlich dass dieses in der Hitze sich zu Anthracen condensirt. Im hiesigen Laboratorium wurde nun in ähnlicher Weise Folgendes gefunden: Herr Weiler erhielt beim Durchleiten des Di-methylphenylmethan[2]) durch eine glühende Röhre Methylanthracen. Denselben Körper erhielt ich beim Durchleiten des Dimethylphenyl-aethan durch eine glühende Röhre, wie dies später beschrieben werden soll.

Der Vorgang, der hierbei stattfindet, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

1. $C_6H_5—CH_2—C_6H_4CH_3 = C_6H_4\begin{matrix}-CH-\\|\\-CH-\end{matrix}C_6H_4 + 2H_2$.

Benzyltoluol — Anthracen.

2. $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix}>CH_2 = C_6H_4\begin{matrix}-CH-\\|\\-CH-\end{matrix}C_6H_3CH_3 + 2H_2$.

Di-methylphenylmethan — Methylanthracen

3. $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix}>\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}} = C_6H_4\begin{matrix}-CH-\\|\\-CH-\end{matrix}C_6H_3CH_3 + CH_4 + H_2$.

Di-methylphenyl-aethan — Methylanthracen

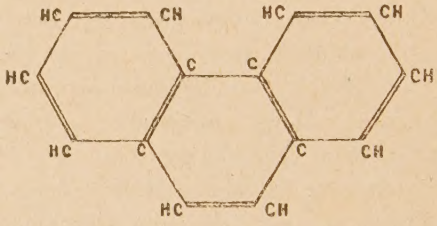
---

[1]) siehe l. c.

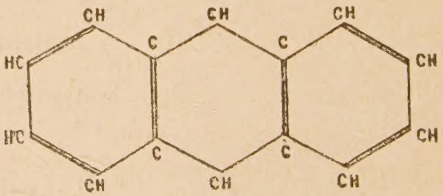
[2]) Siehe dessen Dissertations-Schrift.

Es ist nun leicht einzusehen, dass diese Beziehungen der genannten Körper zur Kenntniss der Constitution des Anthracens von Wichtigkeit sind, da es die Untersuchung der Ausgangsproducte möglich erscheinen lässt, über die Structur des Anthracens endgültig zu entscheiden.

Bekanntlich sind über Letztere die Ansichten der Chemiker noch immer verschieden. Während die ursprüngliche von Graebe-Liebermann aufgestellte Formel:



die sich hauptsächlich auf die Synthese des Anthracens aus Benzylchlorid, sowie auf die von Berthelot beobachtete aus Styrolen und Benzol stützte, jetzt ziemlich allgemein verlassen ist, seitdem Fittig [1]) zeigte, dass sie für das, dem Anthracen isomere Phenanthren in Anspruch zu nehmen sei, hat sich die zweite ebenfalls von Graebe-Liebermann aufgestellte Formel:



die Gunst der meisten Chemiker erworben, obschon auch sie noch nicht endgültig bewiesen ist.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln ist auf den ersten Blick zu erkennen, während nämlich bei der

[1]) Ostermayer und Fittig, Berichte der d. Ges. V. 936

ersten drei Benzolringe nach Analogie der Constitution des Naphtalins mit einander verbunden sind, sind bei der letztern zwei nicht untereinander verbundene Benzolringe durch die Gruppe $\begin{matrix}-CH- \\ | \\ -CH-\end{matrix}$ mit einander verkettet, bei welcher Gruppe beide CH sowohl in dem einen wie dem anderen Benzolring in benachbarte C-Atome eingreifen.

Während nun die Formel $C_6H_4 \begin{matrix}-CH- \\ | \\ -CH-\end{matrix} C_6H_4$ noch immer allen bis jetzt bekannten Synthesen und Reactionen des Anthracens am besten Rechnung trägt, schien es zweifelhaft, ob die beiden CH-Gruppen wirklich bei beiden Benzolringen in benachbarte C-Atome eingreifen oder nicht.

Dass wenigstens in dem einen Benzolring die Stellung der beiden CH-Gruppen wirklich in der oben angedeuteten Weise vorhanden ist, ist hinreichend erwiesen durch folgende Thatsachen:

1) Alizarin gibt bei der Oxidation Phtalsäure,
2) Alizarin ist synthetisch aus Phtalsäure durch Baeyer und Caro[1]) erhalten worden.

Wenn man nämlich Brenzkatechin mit Schwefelsäure und Phtalsäureanhydrid zusammenbringt, so entsteht Alizarin.

Es handelt sich also bei der Stellungsfrage des Anthracens noch um die Beziehung der beiden CH-Gruppen zu dem anderen Benzolring.

Der erheblichste Einwurf, der bislang gegen das Eingreifen der CH-Gruppen in benachbarte C-Atome des einen Benzolringes gemacht wurde, geschah durch Kollarits und Merz.[2]) Diese beiden Chemiker entdeckten nämlich, dass das feste Tolylphenylketon mit Natronkalk erhitzt Paratoluylsäure liefert, d. h. dass dieses Keton der

---

[1]) Berichte der deutschen Ges. VII. 972.
[2]) Berichte der deutschen Ges. VI. 538.

Parareihe angehört. Bei der Oxidation des festen Tolylphenylketon erhielten sie dieselbe Benzoylbenzoesäure, wie sie Zincke aus dem Benzyltoluol erhalten hatte.

Sie schlossen daraus, dass das Benzyltoluol ebenfalls der Parareihe angehören müsse. Da nun aber das Benzyltoluol sich in der Hitze zu Anthracen condensirt, so war damit die zweite Graebe-Liebermann'sche Constitutions-Formel in Frage gestellt, indem es nach diesem wahrscheinlich geworden, dass im Anthracen die beiden $-CH-$ / $-CH-$ Gruppen in dem zweiten Benzol sich in der Parastellung befinden.

Dieser wohlbegründete Einwurf der genannten Chemiker wurde jedoch bald entschieden widerlegt.

Arno Behr und van Dorp [1]) fanden nämlich, dass von den beiden von Kollarits und Merz dargestellten Tolylphenylketonen die flüssige Modifikation mit Zinkstaub behandelt, Anthracen gibt, dagegen dass aus dem festen Keton kein Anthracen zu erhalten sei.

Da nun nach obiger Annahme das feste Tolylphenylketon mit der Benzoylbenzoesäure in eine Reihe gehören sollte, so war es sehr merkwürdig, dass, während Benzyltoluol und das flüssige Tolylphenylketon Anthracen lieferten, dieses beim festen Tolylphenylketon nicht der Fall war.

Diese auffallende Thatsache wurde jedoch bald von Zincke und Plascuda [2]) aufgeklärt. Sie fanden nämlich, dass das von Zincke erhaltene Benzyltoluol aus zwei Isomeren besteht, indem sie bei der Oxidation neben der Parabenzoylbenzoesäure noch eine isomere Benzoylbenzoesäure daraus darstellten. Dadurch erklärte sich nun leicht das Verhalten des festen Tolylphenylketon zur

---

[1]) Berichte der deutschen Ges. VI. 753.
[2]) Desgl. VI. 906.

Benzoylbenzoesäure und zum Anthracen. Es war nämlich nun nichts gerechtfertigter als die Annahme, dass von den beiden im Benzyltoluol enthaltenen Isomeren nur die eine Modification Anthracen liefert, während die andere bei der Oxidation Parabenzoylbenzoesäure gibt. Da sich nun weiter herausstellte, dass das Paratolylphenylketon weder bei der Oxidation mit Braunstein und Schwefelsäure, noch beim Behandeln mit Zinkstaub oder Bleioxyd Anthracenkörper liefert, so war die Annahme, dass im Anthracen die $\begin{matrix}CH—\\|\\CH—\end{matrix}$ Gruppen zu dem einen Benzol sich in der Parastellung befinden, widerlegt.

Dazu kommt noch ein wichtiges Moment gegen die Parastellung hinzu, nämlich die Entdeckung eines isomeren Monooxyanthrachinons durch Baeyer und Caro.[1])

Wenn nämlich das bindende Kohlenstoffpaar in dem einen Benzol in der Parastellung sich befinden sollte, so war die Existenz dieses zweiten isomeren Monooxyanthrachinons unmöglich, da ein Paraderivat nur ein Monosubstitutionsproduct besitzen kann, vorausgesetzt natürlich, dass die ursprünglichen Substituenten identisch sind.

Jedoch auch hierdurch ist die Frage der Constitution des Anthracens noch nicht endgültig entschieden, wenn auch die zweite Graebe-Liebermann'sche Formel sehr wahrscheinlich wird.

In wie weit nun Hoffnung vorhanden ist aus den oben angedeuteten Beziehungen des Di-methylphenylmethan oder aethan zum Anthracen hierfür Anhaltspunkte zu gewinnen, soll an den betreffenden Stellen erwähnt werden.

Erwähnt zu werden verdient noch, dass das Methylanthracen auch in mancher anderen Hinsicht geeignet ist, das Studium dieses Körpers interessant zu machen. Es

---

[1]) Berichte der deutschen Ges. VII. 968.

gibt nämlich der Hoffnung Raum, zum Methylalizarin zu gelangen, wodurch voraussichtlich sich interessante Farbennuancen werden erhalten lassen.

Bei dem gewaltigen Ringen der heutigen Forscher, den Alizarinfarbstoff in noch billigerer Weise synthetisch darzustellen — eine Frage, die ja für die grossartigste Technik von so eminenter Bedeutung ist — ist die synthetische Darstellung des nächsten Homologen des Alizarins von ganz besonderem Interesse.

Doch bevor ich hierauf näher eingehe, lasse ich nun die Beschreibung einer Reihe von Körpern folgen, die ich auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer zu studiren unternahm.

Di-methylphenyl-trichloraethan.

Setzt man zu einem Gemisch von 1 Mol. Chloral und 2 Mol. Toluol (wobei zu bemerken, dass ein Ueberschuss von Toluol für die Ausbeute noch günstiger ist) allmälich concentrirte Schwefelsäure hinzu, indem man lebhaft umschüttelt, so tritt bald eine ziemlich starke Reaction ein, die sich durch Erwärmen der Masse kundgibt und das Gemisch nimmt eine dunkelroth-braune Farbe an. Man setzt dann, indem man die allzustarke Erwärmung durch Abkühlen verhindert, so lange Schwefelsäure hinzu, bis die Masse breiig wird. Nach einigem Stehen (2—3 Stunden) wird dieselbe fest. Die Reaction, die hierbei eintritt, ist bald vollendet; dieselbe scheint am günstigsten bei lauwarmer Temperatur zu verlaufen.

Man giesst hierauf das Produkt in viel Wasser und kocht dasselbe mit Wasser so lange aus, bis alles Chloral entfernt ist, löst den Rückstand in Alcohol oder Aether-Alcohol, entfärbt durch Thierkohle und man erhält in

dieser Weise einen Körper, der aus Alcohol oder Aether sehr schön und farblos krystallisirt.

Die Analyse führte zur Formel $C_{16}\ H_{15}\ Cl_3$. Es fanden sich nämlich folgende Zahlen: 0,4287 Gr. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,1938 H_2O und 0,2633 C, ferner gaben 0,367 Gr. 0,165 H_2O und 0,824 CO_2 = 0,0183 H und 0,2247 C, endlich ergaben 0,336 Gr. 0,4626 Ag Cl = 0,1142 Cl. Man hat also für die Formel $C_{16}\ H_{15}\ Cl_3$ folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	61,3	61,25	61,2
H_{15}	4,8	5,0	5,0
Cl_3	33,9	34,0	
	100,0	100,05	

Die Reaction, die hierbei verläuft, ist daher folgende:

$$2\ C_6\ H_5\ CH_3 + C_2\ HCl_3\ O = \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} C\ Cl_3 \\ | \\ C\ H \end{matrix} + H_2O$$

Das Di-methylphenyltrichloraethan krystallisirt in schönen, oft sehr grossen Krystallen, welche dem monoclinen System angehören. Es löst sich in etwa 2 Theilen Aether und in 40 Theilen Alcohol; ausserdem ist es leicht löslich in Aceton, Holzgeist, Benzol. Der Schmelzpunkt wurde bei 89° gefunden. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich.

Folgende krystallographische Notizen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. C. Hintze [1])

Krystallsystem: Monoklinisch.

Axenverhältniss (Klinodiagonale zu Orthodiagonale zu Verticale):

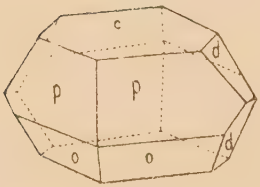
$$a : b : c = 0{,}77545 : 1 : 1{,}8783.$$

Axenschiefe $ac = 99°48',8$.

[1]) Vergl. Annal. der Physik und Chemie. 1874. S. 266.

Beobachtet wurden folgende Flächen:

$p = \infty P = (a : b : \infty c)$,
$c = 0 P = (\infty a : \infty b : c)$,
$o = + P = (a' : b : c)$,
$\alpha = \frac{P}{4} \infty = (\infty a : b : c)$.



Nebenstehende Zeichnung gibt ein Bild eines solchen Krystalles.

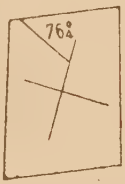
Die Krystalle besitzen keine ausgezeichnete Spaltungsrichtung und sind tafelartig nach der Basis ausgebildet; Prisma und Hemipyramide sind von nahezu gleicher Ausdehnung; das Klinodoma kommt seltener vor; die Flächen, namentlich die der Hemipyramide, sind häufig gewölbt.

Bei der folgenden Winkeltabelle sind die zur Berechnung verwertheten Winkel mit *, die wegen ungünstiger Beschaffenheit der Flächen ungenaueren Messungen mit appr. und bei Hemipyramidenkantenwinkeln die in der Symmetrieebene gelegene Kante mit (Symm.) bezeichnet.

	Berechnet.	Gemessen.
p : p (über a) =	*	105° 14′
c : p =	*	97 47
d : d (über c) =	56° 46′	56 46
c : d =	*	118 23
p : d =	126°45′,8	126 49
c : o =	101 0,5	401 12 appr.
o : p =	161 12,5	161 1 appr.
o : o (Symm.) =	106 3′.	

Die optischen Axen, von denen eine durch die Basis sichtbar ist, liegen in der Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist mässig stark und positiv. Nach einer Mes-

sung mit dem Groth'schen Stauroscop macht die Axe der kleinsten Elasticität für weisses Licht in der Symmetrieebene mit der Basis einen Winkel von 76°4′, und zwar wie sie nebenstehende Figur zeigt.



Der spitze scheinbare Winkel der optischen Axen misst in Luft

für roth = 85° 19′
gelb = 85 5
grün = 84 35,

wobei zur Erzeugung des einfarbigen Lichtes eine Lithium-Natrium und Thalliumflamme angewandt wurde.

Interessant war es, das Verhalten des Di-mephylphenyltrichloraethan einerseits gegen reduzirende, anderseits gegen oxidirende und das Chlor ersetzende Agentien zu studiren.

Wenn es wirklich die angedeutete Constitution besass, so musste es bei der Oxidation entweder die Säure

$$\begin{matrix} C_6H_4COOH \\ C_6H_4COOH \end{matrix} > \begin{matrix} C\,Cl_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4COOH \end{matrix} > \begin{matrix} C\,Cl_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$$

liefern, falls nicht aus dem Aldehylrest sich eine Gruppe abspaltet; ferner war es nach Analogie der beim Diphenyltrichloraethan von Goldschmiedt erhaltenen Körper anzunehmen, dass durch Behandeln mit alcoholischer Kalilauge HCl abgespalten werde und sich das Di-phenylmethyldichloraethylen bilde, sowie dass es gelingen werde, durch Behandeln mit Natriumamalgam zum Di-methylphenylaethan zu gelangen.

Inwieweit diese Voraussetzungen sich bestätigten, mögen folgende Thatsachen zeigen.

Di-methylphenyl-dichloraetylen.

Wenn man das Di-methylphenyl-trichloraethan auf dem Wasserbade kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge behandelt und die Masse dann erkalten lässt, so scheiden sich entweder direkt oder auf Zusatz von Wasser eine Menge Nadeln ab, die man sorgfältig zur Entfernung der Kalilauge mit Wasser auswäscht und aus Alcohol oder Aether umkrystallisirt. Nach 2—3maligem Umkrystallisiren erhält man so einen Körper, der in sehr langen äusserst glänzenden Nadeln oder dünnen, flächenreichen Prismen sich abscheidet. Der Körper wurde in mehrere Zoll langen Nadeln erhalten.

Die Analysen des Körpers führten zu folgenden Zahlen (Kerl):

0,2579 Gr. gaben 0,1227 H_2O und
0,6529 CO_2 = 0,01363 H und 0,1787 C;

ferner ergaben:

0,1923 Gr. 0,2017 Ag. Cl. = 0,0498 Cl. und 0,348 Gr. gaben 0,364 Ag. Cl. entsprechend 0,09 Cl.; endlich ergaben:

0,2565 Gr. 0,1215 H_2O und 0,67 CO_2 entsprechend 0,0135 H und 0,1773 C.

Daraus ergibt sich die Formel $C_{16}H_{14}Cl_2$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	69,36	69,06	69,13
H_{14}	5,06	5,28	5,26
Cl_2	25,58	25, 9	25,8.

Der Process bei dieser Reaction ist also der, dass die Kalilauge H Cl abgespaltet und dadurch doppelte Bindung der Gruppe $\begin{vmatrix} CCl_2 \\ CH \end{vmatrix}$ eintritt nach folgendem Schema:

$$C_6H_4CH_3 \quad C \quad H \qquad\qquad C_6H_4CH_3 \quad C \quad Cl_2$$
$$C_6H_4CH_3 > | \quad - HCl = C_6H_4CH_3 > \|$$
$$C_1 \quad Cl_3 \qquad\qquad C$$

Das Di-methylphenyl-dichloraethylen schmilzt bei 92°, löst sich in etwa 2 Theilen Aether und 35 Thl. Alcohol. Es ist ausserdem in Aceton, Holzgeist, Benzol löslich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich. Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung entweichen Ströme von Br H unter Bildung einer Bromverbindung; Salpetersäure wirkt darauf heftig ein unter Bildung von Nitrokörper. Natrium amalgam, sowie Zink und Salzsäure scheiden daraus Chlor ab, jedoch konnte noch kein ganz chlorfreier Körper daraus erhalten werden.

Verhalten des Di-methylphenyl-trichloraethans gegen Salpetersäure.

Wenn man die Trichloraethan-Verbindung mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sie sich bald darin auf, man setzt das Erwärmen so lange fort, bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Darauf giesst man die Masse in viel Wasser, wobei sich ein gelber Körper abscheidet, den man mit Wasser so lange auswäscht bis die Salpetersäure entfernt ist. Man krystallisirt dann aus Alcohol um, woraus der Körper sich in kleinen, glänzenden, schwachgelb-gefärbten Kryställchen abscheidet.

Die Analyse führte zu folgender Formel:

$C_{16}\ H_{13}\ (NO_2)_2\ Cl_3$.

0.2235 Gramm gaben 0.38998 CO_2 und 0,0649 H_2O entsprechend 0,1063 C und 0,0072 H;

ferner 0,5917 Gr. gaben 0,631 Ag Cl entsprechend 0,1561 Cl.

Daraus ergibt sich für $C_{16}\ H_{13}\ Cl_3\ (NO_2)_2$:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	47,59	47,61
H_{13}	3,22	3,27
Cl_3	26,39	26,35

Das Bi-mononitrophenylmethyl-trychloraethan ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in siedendem, in

Aether, Aceton, Chloroform leicht löslich. In starker Salpetersäure ist es beim Erwärmen leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen, gelben Nädelchen ab.

Beim Erhitzen für sich schmilzt er und zersetzt sich bald nachher; beim stärkern Erhitzen zersetzt er sich unter Feuererscheinung. Der Schmelzpunkt wurde bei 121—122° (uncorr.) gefunden.

Ausser dem Di-mononitrophenyl-methyltrichloraethan entstehen beim Behandeln des Di-phenylmethyl-trichloraethan mit rauch. H_2SO_4 noch schmierige Nebenproducte, wahrscheinlich von mehr Stickstoffgehalt.

Verhalten des Di-phenylmethyl-trichloraethan gegen Brom.

Behandelt man in Schwefelkohlenstoff gelöstes Diphenylmethyltrichloraethan mit 2 Mol Brom, welches man tropfenweise zugibt, und lässt einige Zeit stehen, so entweichen Dämpfe von Bromwasserstoff, indem sich die Masse dunkelgelbgrün färbt. Man überlässt dieselbe während 1—2 Tage sich selbst, dunstet dann den Schwefelkohlenstoff ab und erhält auf diesem Wege eine weisse, feste Masse, die in Alkohol ziemlich schwerlich löslich ist.

Die Masse wurde dann mit einem Gemisch von Petroleumaether und Aether behandelt, um anhaftende Schmiere zu entfernen, wobei sie zu einem schön weissen krystallinischen Pulver zerfällt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen weissen, irisirenden Blättchen krystallisirt, die blaue Fluorescenz erzeugen. Sie löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwer in Holzgeist, Aceton und kaltem Alkohol.

Sie krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln entweder in büschelförmig vereinigten, oder in glänzenden, tafelförmigen Kryställchen.

Da der Körper den constanten Schmelzpunkt bei 148° (uncorr.) eigte, so war es sehr wahrscheinlich, dass

hierbei ein einheitliches Produkt vorliege und in der That wurde diese Voraussetzung durch die Analyse vollkommen bestätigt.

Die Analyse führte zur Formel C_{16} H_{13} Br_2 Cl_3. Folgende Zahlen mögen dies constatiren:

0,2611 Gr. Subst gaben 0,4002 CO_2 und 0,067 H_2O entsprechend 0,1091 C und 0,0074 H.

Chlor und Brom wurden bestimmt, indem 0,355 Gr. mit Kalk geglüht und dann der Niederschlag von Ag Br + Ag Cl gewogen, und nachher daraus im Wasserstoffstrome die Quantität des verbrauchten Silbers durch Reduction erhalten wurde.

Daraus ergeben sich folgende Data:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	40,72	40,79
H_{13}	2,76	2,91
Br_2	32,45	32,61
Cl_3	24,07	23,95
	100,00	100,26

Verhalten des Di-methylphenyl-trichloraethan gegen Oxidationsmittel.

In der Hoffnung entweder die eine oder beide Methyl-Gruppen im Di-methylphenyltrichloraethan in Carboxyl zu verwandeln und auf diese Weise entweder die Säure:

$$\begin{matrix} C_6\,H_4\,COOH \\ C_6\,H_4\,CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} C\,Cl_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \quad \text{oder}$$

die Säure:

$$\begin{matrix} C_6\,H_4\,COOH \\ C_6\,H_4\,COOH \end{matrix} > \begin{matrix} C\,H_3 \\ | \\ C\,H \end{matrix} \quad \text{zu erhalten,}$$

wurden circa 50 Gramm 5—6 Tage lang mit dem bekannten Fittig'schen Oxidationsgemisch von chromsaurem Kali und verd. Schwefelsäure auf dem Sandbade erhitzt. Schon nach 1—2 Tagen war ein Theil des chromsauren

Kali's reducirt; nach längerem Einwirken schied sich eine fette Masse ab, welche abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Man kocht dann am besten mit kohlensaurem Ammoniak aus, und filtrirt das etwa beigemischte $Cr_2 O_3$ ab. Versetzt man darauf die Lösung des Ammoniaksalzes mit Salzsäure, so scheidet sich ein äusserst voluminöser Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Auswaschen schön weiss erscheint. Die so gebildete Säure wurde aus Eisessig, sowie auch aus Alkohol in kleinen tafelförmigen Kryställchen erhalten.

Jedoch gelang es nicht auf diesem Wege zu einer reinen Verbindung zu gelangen. Es wurde daher die Säure in das Natronsalz verwandelt, welches sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in weissen, farblosen Krystallen abscheidet, entweder in dünnen Nadeln oder Blättchen und leicht verwittern.

Nachdem das Natronsalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, wurde daraus die Säure gefällt, welche endlich einen constanten Schmelzpunkt zeigte.

Die Analyse führte zu dem Ergebniss, dass bei der Oxidation mit chromsaurem Kali und $H_2 SO_4$ nur eine Methylgruppe oxidirt wird, indem die gefundenen Zahlen zu der Formel $C_{16} H_{13} O_2 Cl_3$ führten.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	55,89	55,77
H_{13}	3,78	3,69
O_2	9,32	
Cl_3	31,01	30,82
	100,00	

Die Reaktion verläuft daher in folgender Weise:

$$2 \begin{matrix} C_6 H_4 CH_3 \\ C_6 H_4 CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} C\,Cl_3 \\ | \\ CH \end{matrix} + 3\,O_2 = 2 \begin{matrix} C\ H_4\ COOH \\ C_6\ H_4\ CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} C\,Cl_3 \\ | \\ CH \end{matrix} + 2\,H_2\,O.$$

Nebenbei scheinen sich auch kleine Quantitäten der Dicarbonsäure zu bilden, doch war es nicht möglich, die-

selbe in dem Maasse zu erhalten, dass eine Reindarstellung derselben und Analyse ihre Existenz ausser Frage gestellt hätte. Die Monocarbonsäure ist daher als das bei weitem hauptsächlichste Oxidationsprodukt des Dimethylphenyltrichloraethan's mit chromsaurem Kali zu betrachten.

Sie schmilzt bei 173—174° (uncorr.).

Sie löst sich etwas in kochendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol, schwieriger in Eisessig.

Sie bildet gut krystallisirende Alkalisalze, von denen das Ammoniaksalz am leichtesten löslich ist, etwas weniger leicht ist das Kalisalz, noch weniger das Natronsalz löslich, wenn auch beide letztere noch immer als in Wasser leicht löslich bezeichnet werden müssen. Das Barytsalz, sowie Kalk- und Magnesiasalz sind flockige Niederschläge, die schwer löslich sind.

Man hüte sich zum Auskochen des Oxidationsgemisches stärkere Alkalien anzuwenden, da die Säure leicht H Cl abspaltet und sich ein Gemisch von C_{16} H_{13} O_2 Cl_3 und C_{16} H_{12} O_2 Cl_2 bildet, welche Verbindungen sich dann kaum trennen lassen.

Behandelt man die Monocarbonsäure längere Zeit auf dem Wasserbade mit Kalilauge, so erhält man das Kalisalz der Säure C_{16} H_{12} O_2 Cl_2, welches gut krystallisirt und sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in büschelförmig zusammengehäuften Krystallen abscheidet.

Die daraus abgeschiedene Säure:

$$\begin{matrix} C_6\ H_4\ COOH \\ C_6\ H_4\ CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} C\ Cl_2 \\ \| \\ C \end{matrix}$$

verhält sich ähnlich wie die mit 3 Cl und bildet, wie diese, ebenfalls leichtlösliche Alkalisalze.

Behandelt man diese Säuren mit Natriumamalgam, so geht Chlor heraus, doch konnte noch kein ganz chlorfreies Produkt daraus erhalten werden.

Verhalten des Di-phenylmethyl-trichloraethan gegen Reduktionsmittel.

Seitdem Goldschmiedt durch monatelanges Behandeln des Diphenyltrichloraethan mit Natriumamalgam das Diphenylaethan erhalten hatte, schien es nicht unmöglich, dass die Ersetzung des Chlors durch H beim Di-methylphenyl-trichloraethan in ähnlicher Weise geschehe und sich das Di-methylphenyl-aethan bilde. Jedoch wird bei letzterem das Chlor viel schwieriger ersetzt; denn bis jetzt wurde das Di-methylphenyl-aethan noch nicht daraus erhalten, obschon es bereits 4 Monate mit Natriumamalgam behandelt wurde. Doch unterliegt es keinem Zweifel, dass sich auf die Dauer auch hierbei das Chlor vollständig ersetzen lässt.

Dagegen gelang es, das Di-methylphenyl-aethan in anderer Weise sehr leicht und in beliebigen Quantitäten erhalten.

Herr Prof. Baeyer fand nämlich, dass, wie das Chloral, der dreifach gechlorte Aldehyd, in ähnlicher Weise auch der Aldehyd selbst in Reaktion mit Kohlenwasserstoffen tritt und vollführte die Synthese des Diphenylaethan in folgender Weise:

$$2\,C_6H_6 + \begin{vmatrix} CH_3 \\ COH \end{vmatrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} + H_2O.$$

Ich unternahm daher den Versuch, durch Einwirkung von Toluol auf Aldehyd in ähnlicher Weise zum Dimethylphenyl-aethan zu gelangen. Und dieser Versuch gelang vollständig; ja sogar es verläuft die Baeyer'sche Reaktion hierbei noch glatter, als bei der Einwirkung von Benzol auf Aldehyd.

Di-methylphenyl-aethan.

$CH_3\ CH\ (C_6\ H_4\ CH_3)_2$

Um diesen Kohlenwasserstoff in grösseren Quantitäten darzustellen, verfährt man in folgender Weise. Man füllt in mehrere Kolben je 4—6 Pfd. gewöhnliche, rohe Schwefelsäure (die reine concentrirte ist dazu nicht vortheilhaft) und kühlt dieselben mit Eis gut ab; darauf trägt man unter lebhaftem Umrühren allmälig soviel reinen Paraldehyd ein, dass die Schwefelsäure davon höchstens 1—$1^1/_2$ Proc. enthält. Fügt man dann, nachdem aller Paraldehyd eingetragen, vorsichtig Toluol zu, und zwar auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Toluol, so färbt sich die Masse rothbraun. Man schüttelt längere Zeit lebhaft, wobei man jegliche Erwärmung durch Abkühlen mit Eis verhindern muss. Die Masse, die eine sehr dunkle Farbe annimmt, lässt man einige Stunden stehen; dann giesst man die Flüssigkeit in viel Wasser, wobei die rothe Farbe verschwindet und die Flüssigkeit schmutziggrün erscheint. Oben scheidet sich alsbald ein schweres, dunkles Oel ab, welches man nach vollständigem Absetzen abhebt und mit Aether schüttelt. Nebenbei tritt immer eine grosse Quantität Harz auf, welche um so grösser, je weniger gut abgekühlt worden. Man wäscht auch dieses Harz zur Entfernung des anhaftenden Oeles mit Aether ab.

Die ätherische Lösung trennt man vom Wasser vermittelst des Scheidetrichters und destillirt den Aether ab.

Das rückständige Oel, welches immer dunkelbraun gefärbt ist, unterwirft man der fraktionirten Destillation. Hierbei geht im Anfang noch Aether, Wasser und unverändertes Toluol über, dann steigt das Thermometer plötzlich auf 280°.

Man fängt das zwischen 285—310° übergehende Oel für sich auf, trocknet dasselbe, indem man es auf dem Oelbade bei 150—160° einen Tag lang mit metallischem Natrium behandelt, bis ein hineingeworfenes Stückchen von Natrium blank bleibt. Man destillirt dann vom Natron ab und unterwirft den Rückstand in trocknen Gefässen einer nochmaligen, genauen Destillation.

Man erhält so einen Kohlenwasserstoff, der constant bei 295—298° (uncorr.) übergeht, als in reinem Zustande fast wasserhelles, schweres, stark lichtbrechendes Oel von angenehm aromatischem Geruch. Es zeigt schwach violette Fluorescenz, wahrscheinlich durch nicht wegzuschaffende, kleine Beimengungen.

Die Analyse des Körpers führte zur Formel $C_{16} H_{18}$, indem sie folgende Zahlen ergab:

0,2321 Gr. gaben 0,7801 CO_2 und 0,1776 H_2O entsprechend 0,2127 C und 0,01974 H. Daher

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	91,43	91,64
H_{18}	8,57	8,50
	100,00	100,14

Die Reaktion ist daher folgende:

$$2\,C_6H_5CH_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} > CH - CH_3$$

Das Di-methylphenyl-aethan ist leicht in Aether und Alcohol löslich, wird von Chlor und Brom heftig angegriffen und bildet mit rauch. HNO_3 in der Kälte behandelt eine gut krystallisirende Nitroverbindung, mit rauchender H_2SO_4 bildet es eine Sulfosäure. Mit Pikrinsäure in Benzollösung zusammengebracht, bildet es eine dunkelrothe Färbung ohne Bildung einer charakteristischen Verbindung.

In eine Kältemischung eingetaucht, wird es nur

dickflüssig, selbst bei einer Temperatur von —20° konnte es jedoch nicht zum Erstarren gebracht werden.

Man kann sich in dieser Weise beliebige Quantitäten von Di-methylphenyl-aethan verschaffen, da die Ausbeute etwa der Menge des angewandten Aldehyd oder 30—40 % im Ganzen beträgt.

Von 300 Gr. Aldehyd und dem entsprechenden Toluol, in 10 Kolben vertheilt, die je 2 Kilo Schwefelsäure enthielten, wurden über 300 Gr. Kohlenwasserstoff erhalten. In ganz kleinen Quantitäten ist die Ausbeute noch günstiger.

Neben der oben beschriebenen, verläuft noch eine weitergehende Kondensation, wenn man nämlich das über 310° übergehende Oel weiter fraktionirt, so steigt das Thermometer rasch auf 350° und zwischen 350—360° geht ein anderer Kohlenwasserstoff über, der sich im Wesentlichen wie das Di-methylphenyl-aethan verhält, nur ein noch schwereres, zähes Oel vorstellt.

Nach mehrmaligem Fraktioniren wurde auch dieser Kohlenwasserstoff ziemlich wasserhell erhalten.

Eine Analyse gab folgende Zahlen:

C = 91,5 Proc.
H = 8,9 „
100,4 Proc.

Es ist daher möglich, dass hierbei folgende Reaktion verläuft!

$$3\ C_7\ H_8 + 2\ C_2\ H_4\ O = C_{25}\ H_{28} + 2\ H_2\ O.$$

Für $C_{25}\ H_{28}$ berechnen sich nämlich folgende Werthe:

C_{25} = 91,46
H_{28} = 8,54
100,00.

Diese nebenbei verlaufende Reaktion tritt aber gegen die erste, was die Ausbeute betrifft, so weit zurück, dass sie durchaus nicht die elegante Synthese des Di-methyl-

phenyl-aethan beeinträchtigen kann, indem auf 400 Gramm von letzterem Kohlenwasserstoff nur circa 25 Gramm des reinen, höhersiedenden erhalten wurden.

Oxidirt man letztern mit chromsaurem Kali und H_2SO_4, so erhält man eine Säure, deren Barytsalz ziemlich gut krystallisirt und daher der Hoffnung Raum gab, durch Feststellung der Basicität der Säure, sowie durch Analyse die Constitution des Kohlenwasserstoffs zu erkennen. Leider war die Menge an Säure so unbedeutend, dass vorläufig noch nichts darüber bestimmt werden konnte. Mit rauchender HNO_3 in der Kälte behandelt, liefert auch der höhersiedende C-H eine krystallisirende Nitroverbindung.

Verhalten des Di-methylphenyl-aethan gegen Chlor und Brom.

Leitet man in diesen Kohlenwasserstoff Chlor ein, so wird derselbe, besonders beim Erwärmen, heftig angegriffen und es entsteht eine breiige, schmierige Masse, aus der keine einheitliche Chlorverbindung isolirt werden konnte. Eben so wenig gelang es, eine krystallisirende Bromverbindung zu erhalten. Wenn man Di-methylphenyl-aethan in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt, so entweichen Ströme von HBr unter Erwärmen der Flüssigkeit, doch wurden hierbei auch nur schmierige Produkte erhalten, die sich in Aether, Alcohol, Benzol lösen, sich aber daraus ölig abscheiden, was einigermassen auffallend ist, da sowohl das Diphenyl-aethan nach Goldschmied, sowie das Di-methylphenyl-aethan nach Weiler gut krystallisirende Bromverbindungen geben.

Verhalten des Di-methylphenyl-aethan gegen Salpetersäure.

Trägt man in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure allmälig Kohlenwasserstoff ein, so trübt sich die Salpetersäure anfangs; doch löst sich die Trübung bald auf, indem dabei die Farbe der Flüssigkeit immer dunkler wird. Man trägt so lange vorsichtig Kohlenwasserstoff

ein, als sich klar löst und giesst dann in Wasser, wobei sich eine gelblich weisse Masse abscheidet. Man filtrirt ab, wäscht gut aus und löst die getrocknete Masse am besten in Chloroform, woraus sich nach einiger Zeit kleine gelbe Krystalle abscheiden, neben einem schweren Oele, das wahrscheinlich durch weitere Einwirkung der Salpetersäure entsteht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform und dann aus Alcohol erhält man schönglänzende, kurz prismatische, schwach gelbgefärbte Kryställchen.

Der Körper ist schwer löslich in Alcohol, leichter in Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln theils in kleinen Kryställchen, theils in krystallinischen Körnern ab. Ebenso scheidet er sich auch aus Salpetersäure nach längerem Stehen in mikroscopisch gelben Nadeln ab.

Der reine Körper schmilzt bei 190°.

Die Analyse ergab, dass hier eine Binitroverbindung vorliegt, indem sie folgende Werthe ergab:

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	64,00	64,09
H_{16}	5,33	5,51
$(NO_2)_2$	30,67	
	100,00	

Verhalten des Di-methylphenyl-aethan gegen Oxidationsmittel.

Es war zu erwarten, dass, wenn dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ wirklich die Constitution:

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$$

zukommt, bei der Oxidation folgende Produkte entständen:

$$\begin{matrix} C_6H_4COOH \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_4COOH \\ C_6H_4COOH \end{matrix} > \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$$

oder aber dass, sowie Aethylbenzol bei der Oxidation

Benzolsäure liefert, die vom Aldehyd herrührende Methylgruppe als CO_2 abgespalten werde und sich folgende Säure bilden:

1) $\begin{matrix} C_6H_4\,COOH \\ C_6H_4\,CH_3 \end{matrix} > CH_2$ resp. $\begin{matrix} C_6H_4\,COOH \\ C_6H_4\,CH_3 \end{matrix} > CO$

2) $\begin{matrix} C_6H_4\,COOH \\ C_6H_4\,COOH \end{matrix} > CH_2$ resp. $\begin{matrix} C_6H_4\,COOH \\ C_6H_4\,COOH \end{matrix} > CO$

und schliesslich, wenn überhaupt keine Methyl-Gruppe oxidirt werde, sich das Keton:

$$\begin{matrix} C_6H_4\,CH_3 \\ C_6H_4\,CH_3 \end{matrix} > CO \text{ bilden werde.}$$

In der That wird bei der Oxidation des Di-methylphenyl-aethan die vom Aldehyd herrührende CH_3-Gruppe in CO_2 verwandelt und abgespalten, indem sich zuerst Di-methylphenyl-keton (Dimethylbenzophenon), dann Carbonylphenyl-methylphenylketon (Toluylbenzoesäure) und zuletzt die Benzophenondicarbonsäure bildet.

Oxidirt man nämlich den Kohlenwasserstoff mit dem Fittig'schen Oxidationsgemisch von chromsaurem Kali und verd. Schwefelsäure, so wird die Chromsäure rasch reduzirt. Man setzt das Erhitzen auf dem Sandbade während 4–5 Tagen fort, wobei sich eine weisse feste Masse ausscheidet, die man nach dem Abfiltriren gut mit Wasser auswäscht und dann mehrere Male mit Natronlauge auskocht, bis auf Zusatz von Salzsäure zu dem abgekochten Oxidationsgemisch kein Niederschlag mehr entsteht.

Man erhält in dieser Weise das Natronsalz einer Säure, die auf Zusatz von Salzsäure als sehr voluminöser, weisser Niederschlag ausfällt.

Da, wie auch vorauszusehen, die Säure sich als ein Gemisch zeigte, indem sie keinen constanten Schmelzpunkt aufwies, so wurde das Kalisalz dargestellt, indem die Alkalisalze gut krystallisirten.

Das Kalisalz scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in grossen, dicken Nadeln ab. Es

wurde mehrmals umkrystallisirt und dann daraus die Säure ausgefällt, welche nach mehrmaligem Behandeln in dieser Weise endlich den constanten Schmelzpunkt 222° zeigte.

Ausserdem trat noch eine kleine Menge einer andern Säure auf, die sehr schwer von der bei 222° schmelzenden trennen lässt.

Da nämlich beide Säuren sich ganz analog verhalten, so konnten sie nur durch fraktionirtes Krystallisiren getrennt werden.

Sie bilden beide Kalisalze, die ganz denselben Habitus der Krystallform zeigen, nur sind die Löslichkeitsverhältnisse etwas verschieden, wenn auch sehr wenig. Das Kalisalz der bei 222° schmelzenden Säure ist etwas schwerer löslich und scheidet sich daher beim Auskrystallisiren zuerst ab.

Um nun zu erfahren, ob sich bei der Oxidation kein Keton bilde, wie dies ja leicht möglich war, wurde das Oxidationsgemisch, nach dem Auskochen mit Natronlauge, mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Hierbei schieden sich lange Prismen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren in grossen, zolllangen farblosen, prismatisch ausgebildeten Krystallen anschossen und als zur Analyse geeignet, verbrannt wurden.

Dabei ergaben sich folgende Zahlen:

0,1873 Gramm gaben 0,5875 CO_2 und 0,1118 H_2O, entsprechend: 0,16023 C und 0,0126 H. Daraus ergaben sich für den Körper in Procenten: C = 85,56 Proc.
H = 6,73 Proc.

Diese Zahlen stimmen genau überein mit dem von Weiler bei der Oxidation des Di-methylphenyl-methan erhaltenen Di-methylbenzophenon von folgender Formel:

$$\begin{matrix} C_6\ H_4\ CH_3 \\ C_6\ H_4\ CH_3 \end{matrix} > CO.$$

In der That zeigte der Körper ganz dieselben Eigenschaften, wie der von Weiler dargestellte.

Der Körper schmilzt constant bei 94° (uncorr.) Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Holzgeist, Chloroform, Aceton, absolutem Alcohol, Aether, Benzol und conc. $H_2 SO_2$. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, nimmt er H auf und liefert das in schönen, weissen Nadeln krystallisirende Dimethylbenzhydrol, das Weiler schon dargestellt hatte.

Die Oxidation verläuft demnach hierbei wie folgt:

$$2\ \begin{matrix} C_6\ H_4\ CH_3 \\ C_6\ H_4\ CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} + 5\ O_2 = 2\ \begin{matrix} C_6\ H_4\ CH_3 \\ C_6\ H_4\ CH_3 \end{matrix} > CO + 2\ CO_2 + 4\ H_2\ O.$$

Das Auftreten dieses Keton's machte es sehr wahrscheinlich, dass auch die bei der Oxidation des Di-methylphenylaethan erhaltene Säure identisch sei mit der von Weiler erhaltenen Monocarbonsäure von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6\ H_4\ COOH \\ C_6\ H_4\ CH_3 \end{matrix} > CO \text{ (Toluylbenzoesäure),}$$

wofür schon die Uebereinstimmung des Verhaltens der Kalisalze, sowie der gleiche Schmelzpunkt 222° sprach.

In der That bestätigte sich diese Annahme vollständig, als eine Analyse der Säure folgende Zahlenwerthe ergab:

	Berechnet für $C_{15}\ H_{12}\ O_3$.	Gefunden.
C_{15}	75,00	75,15
H	5,00	5,05
O_3	20,00	
	100,00	

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem etwas mehr, leicht löslich dagegen in Methylalcohol, Alcohol, Aceton, Eisessig, sowie in Alkalien und Ammoniak. Sie krystallisirt aus Holzgeist und Aceton

in schönen, weissen, feinen Nadeln. Aus anderen Lösungsmitteln wurde sie nur als körnig-krystallinisches Pulver erhalten.

Ihre Alkali- sowie das Ammoniaksalz krystallisiren in dicken Nadeln.

Das Kalisalz enthält nach Weiler kein Krystallwasser, seine Formel ist daher $C_{15}\ H_{11}\ KO_3$.

Diese Oxidationsprodukte zeigen, dass in der That dem Kohlenwasserstoff $C_{16}\ H_{18}$ die angedeutete Constitution zukommt und dass hier ein einheitliches Produkt vorliege. Bestände nämlich der Kohlenwasserstoff aus zwei Isomeren, wie dies ja a priori nicht unmöglich wäre, — man erinnere sich des von Zincke gefundenen Benzyltoluol's, — so müssten entweder neben den beschriebenen Oxidationsprodukten noch andere auftreten, welche sich nicht vorfanden, oder aber es müssten die beschriebenen Oxidationsprodukte ebenfalls aus Isomeren bestehen, was bei der guten Charakteristik derselben ausgeschlossen ist.

Verhalten des Di-methylphenyl-aethan in der Hitze.

Aeusserst interessant war der Versuch, das Verhalten des Di-methylphenyl-aethan gegen höhere Temperaturen kennen zu lernen.

Leitet man die Dämpfe dieses Kohlenwasserstoffs durch eine bis zur Rothgluht erhitzte, mit Bimsteinstückchen gefüllte, 40—50 Ctm. lange Röhre, so geht in die Vorlage ein fester Körper über, der sich als gelbe, klebrige Masse neben unverändertem Di-methylphenylaethan abscheidet.

Derselbe wurde vom Oele abfiltrirt, mit Aether oder Alcohol etwas abgewaschen und kann entweder durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigt werden.

Der Körper krystallisirt aus heissgesättigten Lösungen, in Aether, Alcohol oder Eisessig, beim Erkalten in schönen, weissen, glänzenden Blättchen aus, die jedoch immer schwach gelblich gefärbt erscheinen.

Beim Sublimiren bildet er schöne, glänzende Blätter, die dem Anthracen nicht unähnlich, aber auch immer etwas gelb sind, obschon es mehrere Male vorkam, dass der Körper völlig farblos erhalten wurde und dann schöne blaue Fluorescenz zeigte.

Der Schmelzpunkt wurde bei 200° gefunden, der Körper sublimirt aber schon beim Erhitzen über 100°.

Nach zweimaligem Sublimiren wurde eine Analyse des Körpers gemacht, welche folgende Werthe ergab:

I. 0,155 Gr. gaben 0,5335 CO_2 und 0,0870 H_2O entsprechend 0,1455 C und 0,00967 H; ferner ergaben:

II. 0,142 Gr. 0,4885 CO_2 und 0,0805 H_2O entsprechend 0,1332 C und 0,008946 H, woraus sich berechnet:

I.		II.	
C =	93,86 Proc.,	C =	93,80
H =	6,25 »	H =	6,3
	100,11		100,10

Aus diesen Analysen lassen sich folgende Formeln ableiten:

Wenn beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{18}$ entweder H_2 oder 2 H_2 oder 3 H_2 abgespalten worden wären, so wären entstanden, entweder der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, welcher verlangt: C_{16} = 92,3 Proc., H_{16} = 7,7 Proc., oder der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, welcher verlangt: C_{16} = 93,20 Proc., H_{14} = 6,8 Proc., oder endlich $C_{16}H_{12}$, welcher verlangt: C_{16} = 94,11 Proc., H_{12} = 5,89 Proc.; oder aber es könnte sich die Gruppe CH_4 oder $CH_4 + H_2$ abgespalten haben und folgende Kohlenwasserstoffe entstehen, $C_{15}H_{14}$ oder $C_{15}H_{12}$:

C_{15} = 92,78 Proc.	C_{15} = 93,75 Proc.
H_{14} = 7,22 Proc.,	H_{12} = 6,25 Proc.

Man sieht leicht ein, dass bei diesen so naheliegen-

den Werthen eine Analyse kaum zu Gunsten des einen oder des anderen Kohlenwasserstoffs mit Sicherheit entscheiden kann.

Es musste daher erst das Studium dieses nach mehr wie einer Seite interessanten Körpers in anderer Weise näher bekannt werden, ehe mit vollkommener Sicherheit zu entscheiden war, welcher Kohlenwasserstoff hier vorliege, und dieses Studium hat nun das überraschende Resultat gehabt, dass dem Körper die letzte der angeführten Formeln zukommt, nämlich die Formel $C_{15}H_{12}$, und dass er seinem ganzen Verhalten gemäss als Methylanthracen aufzufassen ist.

Methylanthracen.

Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Holzgeist, Alcohol und Aceton. Aus diesen Lösungsmitteln wird er durch Wasser als rein weisser, voluminöser Niederschlag erhalten.

Rauchende Salpetersäure lösst den Kohlenwasserstoff in der Kälte nur langsam, leichter beim Erwärmen.

Ebenso verhält sich Schwefelsäure.

Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung behandelt, bildet er eine sehr schöne Verbindung von der Formel $C_{15}H_{10}Br_2$.

Mit Pikrinsäure in Benzollösung zusammengebracht, gibt der Kohlenwasserstoff eine schöne, rothe Verbindung, die in bis zu zolllangen, rubinrothen, glänzenden Nadeln erhalten wurde.

Die Krystalle sind der bekannten Pikrinsäure-Verbindung von Anthracen täuschend ähnlich.

Die Pikrinsäure-Verbindung schmilzt bei 88—89° (uncorr.) Die Verbindung zersetzt sich äusserst leicht, namentlich durch Wasser oder am raschesten durch Alkalien. Schon an feuchter Luft scheidet sich bald Pikrinsäure ab, indem die Verbindung auf der Oberfläche gelb.

im Innern roth erscheint. Man bewahrt den Körper daher am besten über Schwefelsäure.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

I	C = 50,99	II 50,79
	H = 3,02	3,16.

Diese Zahlen stimmen, wenn auch nicht genau, am besten zu der Formel $C_{15}\ H_{12} + 2\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH$, welche verlangt:

C = 49,85
H = 2,77..

Die Differenzen der Analyse erklären sich aus der leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindung, sowie aus der Schwierigkeit dieselbe zu verbrennen. Eine Stickstoffbestimmung gab in Folge der Zersetzbarkeit auch nur ungenaue Zahlen, die jedoch ebenfalls am Besten zu oben angegebener Formel stimmten.

Wenn man zudem betrachtet, dass die Formel $C_{15}\ H_{12} + C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH$ verlangt: C = 70,47 Proz.
H = 4,4 »
sowie die Formel $2\ C_{15}\ H_{12} + C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH$ erfordert: C = 59,85
H = 3,56, so ist wohl für den Körper obige Formel $C_{15}\ H_{12} + 2\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH$ am wahrscheinlichsten.

Verhalten gegen Brom.

Behandelt man den Kohlenwasserstoff in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom, so tritt eine heftige Einwirkung ein, indem bald Ströme von Bromwasserstoffsäure entweichen. Nach längerem Stehen dunstet man den Schwefelkohlenstoff ab, wobei sich eine gelbgefärbte Masse abscheidet, die aus kleinen gelben Nadeln besteht. Man krystallisirt den Körper am Besten aus Chloroform mehrerenmale um und erhält in dieser Weise bald eine reine, in langen dünnen Nadeln krystallisirende Bromverbindung, die beim Erhitzen schmilzt und in langen dünnen gelben Nadeln sublimirt.

Der Schmelzpunkt dieser Bromverbindung wurde bei 156° gefunden.

Um nun zu entscheiden, wie viel Brom in die Verbindung hineingegangen, wurde eine Analyse des Körpers vollführt, welche folgende Zahlen ergab:

0,3171 Gramm Substanz gaben 0,343 Ag Br, woraus sich ergibt:

Br = 45,85 Proc.

Für die Formel $C_{15}Br_2H_{10}$ berechnet sich an Brom:

Br = 45,71 Proc.

Es sind also bei der Bromirung 2 Brom in die Verbindung hineingegangen. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Eisessig, Schwefel-Kohlenstoff, Benzol und Aether und krystallisirt aus allen recht hübsch.

Verhalten des Methylanthracen's gegen Oxidationsmittel.

In der Hoffnung durch das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen Oxidationsmittel die Constitution desselben festzustellen und endgültig zu entscheiden, ob ein Anthracenderivat vorliege oder nicht, wurde der Körper in Eisessig gelöst und allmälig Chromsäure zugegeben. Hierbei ist zu bemerken, dass man sehr viel überschüssigen Eisessig zugeben muss, weil wegen der schweren Löslichkeit des Körpers in Eisessig, sich sonst beim Zufügen von Chromsäure der Kohlenwasserstoff wieder ausscheidet und dann nur sehr schwer von der Chromsäure angegriffen wird. Man hält die Lösung während einer halben Stunde in schwacher Siedhitze und destillirt dann einen Theil des Eisessig ab. Aus dem Rückstand scheiden sich alsbald gelbe Flocken aus. Man versetzt dann mit Wasser um alles auszufällen und filtrirt den Niederschlag ab und wäscht dann zur Entfernung des Eisessig mehrere Male mit Wasser aus. Man erhält in dieser Weise einen Körper, den man entweder durch Umkrystallisiren oder Sublimiren rein erhalten kann.

Er sublimirt nämlich, ohne Rückstand zu hinter-

lassen, in schönen gelben Nadeln, die dem gewöhnlichen Anthrachinon nicht unähnlich sind.

Der Körper ist in Eisessig, Methylalkohol, absol. Alkohol sehr schwer, in Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzol, Toluol, ebenso in Chloroform und Aether fast unlöslich, hingegen in Aceton leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird er schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe gelöst, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlags entfärbt.

Mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, liefert der Körper die für das Anthrachinon charakteristische, rothe Färbung.

Eine Analyse des Körpers gab folgende Anhaltspunkte:

Gefunden:

C = 71,31 Proc.

H = 3,24 »

Darauf stimmt am Besten die Formel C_{15} H_8 O_4, welche verlangt:

C_{15} = 71,43

H_8 = 3,17.

Ganz dieselben Zahlen hatte Hr. Weiler in hiesigem Laboratorium kurz vorher gefunden für die bei der Oxidation seines beim Durchleiten des Di-methylphenylmethan durch eine glühende Röhre erhaltenen Kohlenwasserstoffs C_{15} H_{12}. Da ausserdem der Schmelzpunkt dieses Oxidationskörpers mit dem des Weiler'schen identisch, nämlich 283° (uncorr.) war sowie der Körper sich sonst ganz analog verhielt, so war kein Zweifel mehr, dass sowohl diese beiden Körper, als auch die beiden Kohlenwasserstoffe identisch seien.

Dem festen Kohlenwasserstoff, der beim Durchleiten des Di-methylphenylaethan durch eine glühende Röhre entsteht, kommt daher wie dem Weiler'schen die Formel C_{15} H_{12} zu.

Da nun die Herstellungsweise des Di-metylphenyl-aethan weit billiger zu bewerkstelligen ist, als die des Weiler'schen Di-methylphenylmethan, und auch glatter verläuft, so verzichtete Hr. Weiler auf die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs C_{15} H_{12}.

Ich stellte daher eine grössere Quantität von letzterem dar und verwandelte ihn durch Oxidation in den oben beschriebenen Körper C_{15} H_8 O_4.

Es war nämlich hierbei zu entscheiden, ob in diesem Körper 2 Carboxylgruppen enthalten, d. h. dass in dem Kohlenstoff C_{15} H_{12} zwei CH_3-Gruppen vorhanden, oder aber, ob nur eine Carboxyl-Gruppe und eine Chinon-Gruppe darin enthalten sei. Dass wenigstens eine Carboxylgruppe vorhanden, war leicht zu constatiren, da der Körper sich in Kalilauge, wenn auch schwer, löste und Salze bildete, also offenbar eine Säure ist. Es handelte sich also noch darum zu entscheiden, ob aller Sauerstoff in 2 Carboxyl-Gruppen stecke oder nicht.

Da nun die Salze der Säure, weil nicht krystallisirt erhalten, sich wenig dazu eigneten, diese Frage zu entscheiden, so mussten andere Wege eingeschlagen werden, um zu einem Resultat in dieser Frage zu gelangen.

Es wurde daher das Verhalten des Körpers gegen Natronkalk probirt und dieses lieferte denn auch wirklich die gewünschten Resultate. Es war nämlich zu erwarten, dass die etwa vorhandenen Carboxyl-Gruppen hierbei abgespalten würden, falls man die hierzu erforderliche Temperatur in Anwendung bringe und sich in Folge dessen entweder ein Kohlenwasserstoff, wenn 2 COOH-Gruppen vorhanden, oder ein chinonartiger Körper bilde, wenn nur eine Carboxyl-Gruppe neben einer Chinon-Gruppe vorhanden wären. Es wurde daher der Körper mit Natronkalk in einer Röhre im Luftbade bis zu 300° längere Zeit in der Art erhitzt, das der vordere Theil der Röhre aus dem Ofen herausragte und also kalt blieb.

Die Masse färbte sich dabei violett und in den kaltgehaltenen Theil der Röhre sublimirten gelbe Nadeln, die sich nicht in Kalilauge lösten, nach nochmaligem Sublimiren den constanten Schmelzpunkt bei 273° zeigten, und mit Zinkstaub und Natronlauge gekocht, die bekannte Liebermann'sche Reaktion auf Anthrachinon gaben. Es war daher klar, dass hierbei ein Anthracenderivat vorliege, dass der Körper C_{15} H_8 O_4 als Anthrachinoncarbonsäure von der Formel C_{14} H_7 O_2 COOH zu betrachten ist und dass beim Erhitzen mit Natronkalk CO_2 abgespalten wird, nach folgender Gleichung:

$$C_{14}\ H_7\ O_2\ COOH + CaO = CaCO_3 + C_{14}\ H_8\ O_2.$$

Daraus ergibt sich aber ferner, dass in dem Kohlenwasserstoff C_{15} H_{12} eine Methyl-Gruppe und zwar nur eine enthalten ist, dass er also als Methylanthracen angesehen werden muss.

Um nun die Stellungsfrage der Methyl-Gruppe im Methylanthracen zu entscheiden, schien die Anthrachinoncarbonsäure geeignete Anhaltspunkte zu bieten. Es war nämlich zu erwarten, dass, sowie sich Anthrachinon, nach Graebe-Liebermann, beim Schmelzen mit Aetzkali in Benzoësäure spaltet, beim Schmelzen der Anthrachinoncarbonsäure mit Aetzkali, falls nicht CO_2 abgespalten werde, sich auf der einen Seite Benzoësäure, auf der andern etwa eine der 3 Phtalsäuren bilde, und so die Stellung des Methyl leicht erkannt werde.

Versuche in dieser Art angestellt, blieben jedoch bis jetzt ohne besonderes Resultat. Beim Schmelzen mit Aetzkali gibt die Anthrachinoncarbonsäure der gewöhnlichen Anthrachinonschmelze ähnliche Farbenerscheinungen, welche jedoch auf Zusatz von Wasser wieder verschwinden. Es wurde längere Zeit auf 250° erhitzt und dann in Wasser gelöst.

Auf Zusatz von Salzsäure schied sich ein körniger Niederschlag ab, der ein Gemisch verschiedener Körper

war. Es sublimirten daraus kleine weisse Nadeln, die sich in Alkalien lösten, über 390° schmolzen und dem Verhalten nach für Isophtalsäure gehalten werden können. Jedoch müssen noch weitere Versuche in dieser Richtung abgewartet werden, ehe darüber mit Sicherheit entschieden werden kann.

Verhalten des Methylanthracen in alkoholischer Lösung gegen Salpetersäure.

Seitdem der Kohlenwasserstoff als Methylanthracen erkannt war, lag es nahe, zu versuchen, ob es sich nicht bewerkstelligen lasse, dass bei der Oxidation des Methylanthracens nur die Chinon-Gruppe eingeführt werde, so dass man also zu einem Methylanthrachinon gelänge. Da nun bei der Oxidation mit Chromsäure und Eisessig die Methyl-Gruppe mitoxidirt wird, so musste ein anderer Weg eingeschlagen werden, um zu diesem Ziele zu gelangen.

Dies gelang denn auch in überraschender Weise mit Salpetersäure.

Löst man nämlich das Methylanthracen in Alkohol — und zwar gehört sich dazu viel Alkohol — setzt dann gewöhnliche conc. Salpetersäure zu und erwärmt auf dem Wasserbade kurze Zeit, so tritt durch Oxidation des Alkohols durch die Salpetersäure bekanntlich ein lebhaftes Kochen ein. Man lässt den Alkohol von selbst bis auf ungefähr ein Drittel seines ursprünglichen Volumens abdampfen und giesst Wasser zu. Hierbei scheidet sich eine gelbe Masse aus, die man abfiltrirt und gut auswäscht.

Dieselbe löst sich ziemlich leicht in Aether, heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Eisessig und Benzol. Sie scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln krystallinisch aus. Aus Alkohol erhält man sie in kleinen gelben Nädelchen.

Am besten reinigt man den Körper durch Subli-

mation. Er gibt nämlich ein gelbes Sublimat von dünnen, astförmig vereinigten Nadeln oder von Blättchen.

Der Schmelzpunkt des Methylanthrachinon liegt bei 160—161° (uncorr.).

Folgende Zahlen wurden bei der Analyse dieses Körpers erhalten:

I. 0,2160 Gr. gaben 0,6394 CO_2 und 0,0870 H_2O entsprechend 0,1744 C und 0,0097 H.

II. 0,235 Gr. gaben 0,6944 CO_2 und 0,09729 H_2O entsprechend 0,1894 C und 0,01081 H. Daraus ergeben sich folgende Werthe für $C_{15}H_{10}O_2$:

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{15}	81,08 Proc.	I. 80,79	II. 80,6
H_{10}	4,50 »	4,49	4,6
O_2	14,42 »		
	100,00.		

Was nun die weitere Verfolgung dieser Thatsachen anlangt, so ist vorab zu untersuchen, ob man vermittelst der Methylanthrachinonsulfosäure zum Methylalizarin gelangen kann, was natürlich sehr wahrscheinlich; andererseits aber die Stellungsfrage des Methyl im Methylanthracen zu entscheiden und die Methoden der Darstellungsweise des Methylanthracen's noch zu vervollkommnen. Was nämlich die Ausbeute an Methylanthracen aus dem Di-methylphenyl-aethan anbelangt, so war dieselbe bis jetzt nicht über 8 Proc. zu erreichen. Doch scheint diese ungünstige Ausbeute nur an der noch wenig ausgebildeten Methode zu seiner Darstellung zu liegen. Die Ausbeute des Methylanthrachinon's aus dem Methylanthracen dagegen ist quantitativ.

Auch ist es nicht unmöglich, aus der oben beschriebenen Toluylbenzolsäure zum Methylanthrachinon zu gelangen nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4\,COOH \\ C_6H_4\,CH_3 \end{matrix}\right\rangle CO - H_2O = C_6H_4\begin{matrix} -CO- \\ -CO- \end{matrix}C_6H_3\,CH_3.$$

Ueber Versuche in dieser Richtung hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

Zum Schluss erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Baeyer, meinem hochverehrten Lehrer, der mich nicht nur in das Studium der organischen Chemie mit Umsicht eingeführt, sondern auch bei vorliegender Arbeit durch seinen freundlichen Rath unterstützt hat, meinen tiefgefühlten Dank an dieser Stelle auszusprechen.